

Rec'd PCT/PTO 17 JUN 2005

PCT/FR 03 / 03793 #2



10/539998

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

RECEIVED	
22 MAR 2004	
WIPO	PCT

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 05 MARS 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété Industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

**BEST AVAILABLE COPY**

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

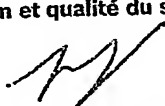
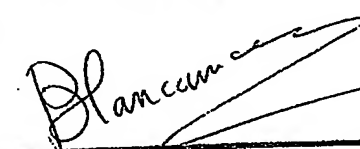


REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W 1260859

<b>RENSEIGNEMENTS GÉNÉRAUX</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>	
RÉSERVÉ À L'INPI		François RICALES RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle 40, rue de la Haie-Coq F-93306 Aubervilliers Cedex	
DATE DE DÉPÔT : 24 DEC 2002 LIEU : 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT : 0216633 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI : 24 DEC. 2002			
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 02184			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____/____/____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen		N° _____ Date ____/____/____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> COMPOSITION POLYCONDENSABLE A RETICULATION RETARDEE, SON UTILISATION POUR REALISER DES REVETEMENTS ET REVETEMENTS AINSI OBTENUS			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		6 . 4 . 2 . 0 . 1 . 4 . 5 . 2 . 6	
Code APE-NAF		. . . . .	
Adresse		26, quai Alphonse Le Gallo	
Rue			
Code postal et ville		92512 Boulogne-Billancourt Cedex	
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE <b>27 DEC 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0216633</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	08 540 W / 262899
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		R 02184	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		RICALENS	
Prénom		François	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		11/02/1998	
Adresse	Rue	40, rue de la Haie-Coq	
	Code postal et ville	93306	Aubervilliers Cedex
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.53.56.54.17	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.53.56.54.10	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  François RICALENS		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

COMPOSITION POLYCONDENSABLE A RETICULATION RETARDEE,  
SON UTILISATION POUR REALISER DES REVETEMENTS  
ET REVETEMENTS AINSI OBTENUS

5

La présente invention vise une composition polycondensable utilisable pour les revêtements et dont la réticulation est retardée, notamment à température ambiante.

10 Elle a plus particulièrement pour objet des compositions dont la durée de vie après mélange est augmentée. La présente invention vise aussi l'utilisation des compositions polycondensables pour réaliser des revêtements. Elle a également pour objet les revêtements ainsi obtenus.

15 L'industrie du revêtement, et notamment de la peinture et des vernis, dispose de deux types de composition pour réaliser des peintures ou vernis polyuréthane de haute qualité. Selon l'un des premiers types, on utilise des polyisocyanates vrais, c'est-à-dire non masqués, et des polyols d'un certain type. Le revêtement ainsi obtenu est de haute qualité.

20 Toutefois, l'inconvénient de cette technique réside dans la rapidité, à laquelle la polycondensation, entraînant ipso facto la réticulation, se fait. Usuellement, une fois le mélange réalisé, la peinture doit être appliquée très rapidement, en général dans un délai inférieur à plusieurs heures. Cette technique entraîne un gaspillage relativement important lors des arrêts intempestifs de la chaîne de peinture.

25 Ce type de peinture et de composition est désigné sous l'expression 2K (abréviation de l'expression germanique signifiant deux composants). Un autre type de composition s'est développé; ce sont des compositions désignées par 1K et qui sont constituées d'isocyanates masqués et dont la température de démasquage, ou de déblocage, est relativement élevée, aux alentours de 140°C avec catalyseur. Les polyols utilisés pour ces compositions sont de nature  
30 différente.

C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de fournir des compositions isocyanates-polyols qui donnent des peintures ou des vernis de qualité au moins égale à celles des mélanges dits 2K.

35 Un autre but de la présente invention est de fournir une composition du type précédent dont la durée de vie en mélange et à température ambiante est au moins égale à 8 h, de préférence au moins égale à un jour. Un autre but de la présente invention est de fournir des compositions du type précédent qui ne

nécessitent pour être réticulées qu'une température d'au plus égale 100°C pour une durée d'une demi-heure.

Ainsi, l'invention vise à améliorer la productivité en évitant de faire  
journallement la préparation de la composition de revêtement comme le  
5 demandent les compositions formulées avec des polyisocyanates à fonctions  
libres, compositions désignées sous l'expression 2K. Par ailleurs, il s'agit d'éviter  
une perte de matière lors des incidents sur la ligne.

Enfin, l'invention permet d'éviter la variabilité des bains, et plus précisément  
des préparations puisque, d'une part, il y aura moins de préparation pour une  
10 durée de temps déterminée et, d'autre part, la variation suivant l'âge de la  
préparation sera plus faible.

Ainsi, un autre but de la présente invention est de fournir des compositions  
pour des revêtements sur des matériaux thermosensibles, tels que bois,  
plastiques, papiers, et pour des pièces métalliques non thermosensibles mais  
15 étant de taille trop importante pour passer dans un four chauffé à des  
températures comprises entre 150 et 200°C.

Un autre problème lié à la longue durée de vie des compositions est le fait  
qu'il convient d'éviter que cette longue durée ne permette pas la cristallisation  
des isocyanates masqués qui, fréquemment, ont tendance à se cristalliser, ce  
20 qui gêne la réticulation ultérieure.

En résumé, il s'agit de trouver une technique de masquage des isocyanates  
telle que la réticulation se fasse à une température relativement basse,  
avantageusement comprise entre 50 et 100°C en présence éventuelle de  
catalyseurs.

25 Cette technique de masquage doit permettre une durée de vie en pot  
(parfois désignée par l'expression anglo-saxonne « pot-life ») élevée, et  
notamment au moins égale à un jour, de préférence à deux jours.

La technique de masquage doit permettre une stabilité physique au cours  
du stockage de la formulation du revêtement, c'est-à-dire qu'il ne doit y avoir ni  
30 démixion ni cristallisation.

Enfin, la technique de masquage doit permettre de conférer au revêtement  
ainsi obtenu des propriétés au moins comparables à celles obtenues avec des  
polyisocyanates non masqués.

Ces buts et d'autres qui apparaîtront par la suite sont atteints par une  
35 composition comportant :

- a) un composé d'addition entre un isocyanate aliphatique et un hétérocycle  
azoté de nature aromatique à cinq chaînons, présentant une séquence  
azote-carbone-azote de type  $-N(H)-C(-)=N-$  ;

b) au moins un polyol, ledit hétérocycle étant substitué par au moins une chaîne hydrocarbonée présentant de 1 à 10 atomes de carbone.

Le composé d'addition entre un isocyanate aliphatique et un hétérocycle azoté aromatique à cinq chaînons peut être un composé totalement masqué par ledit hétérocycle azoté. Il peut comporter jusqu'à 10% en équivalent de fonctions isocyanates libres.

En outre, il peut comporter d'autres agents masquants que ceux répondant à la définition de l'hétérocycle azoté. Dans ce cas, il est préférable que, en équivalent, au moins 50%, de préférence au moins 2/3, plus préférentiellement au moins 3/4 des fonctions isocyanates soient masquées l'hétérocycle azoté tel que défini ci-dessus.

L'agent masquant répondant à la définition de l'hétérocycle azoté peut être un mélange de composés répondant aux conditions définies ci-dessus. Dans ce cas-là, il est préférable qu'au moins 50%, de préférence 2/3 des fonctions isocyanates soient masquées par des cycles imidazoles. En effet, les cycles tétrazoles, quoique chimiquement envisageables, sont difficiles d'emploi, et les cycles triazoles sont démasqués à une température significativement supérieure à celle de l'imidazole.

Il est préférable que le nombre de carbones moyens des agents masquants soit au plus égal à 10 atomes de carbone ramenés à une fonction isocyanate masquée, de préférence au plus égal à 6, plus préférentiellement au plus égal à 5. Il est préférable que ce rapport soit au moins égal à 4, de préférence égal à 5, plus ou moins 0,5.

Ainsi, au cours de la recherche qui a mené à la présente invention, on a pu montrer que dans le cas particulier des mélanges de groupes protecteurs, l'on pouvait utiliser une certaine quantité de composés hétérocycliques ne comportant pas de chaînes latérales pendantes en association avec des groupes protecteurs de chaînes pendantes. Pour que les polyisocyanates modifiés ne cristallisent pas dans la fonction formulation finale, il est préférable que le rapport (groupe protecteur hétérocyclique sans chaînes pendantes/groupe protecteur hétérocyclique à chaînes pendantes) soit généralement inférieur à 50%, de préférence à 40%.

On a également pu montrer que l'on pouvait introduire en mélange des groupes protecteurs d'une certaine quantité de groupes protecteurs qui ne se débloquent qu'à une température plus élevée, aux alentours de 130°C, 140°C, en présence de catalyseurs tels que les pyrazoles, notamment le diméthylpyrazole, et ce jusqu'à des taux au plus égaux à 50%, de préférence à 40% exprimés en équivalents d'isocyanates masqués. Il est préférable d'utiliser

des polyisocyanates dont la masse moléculaire moyenne  $M_w$  soit au moins égale à 1 000.

Lorsque le dérivé hétérocyclique à cinq chaînons est monosubstitué, il est préféré que cette substitution ait lieu sur le carbone situé entre les deux azotes.

- 5 Les substituants de l'hétérocycle à cinq chaînons de nature aromatique, parfois désignés sous l'expression de « chaînes pendantes », sont avantageusement des chaînes aliphatiques linéaires ou ramifiées ou cycloaliphatiques, comportant au moins 1 et au plus 10 atomes de carbone. Ils peuvent être éventuellement interrompus par des hétéroatomes (par exemple azote, oxygène et soufre). Ces substituants peuvent être aussi des chaînes perfluorées. D'une manière générale, ces substituants ne comportent pas de structures planes, notamment aromatiques dans la mesure où ces dernières sont susceptibles de conduire à une cristallisation des polyisocyanates modifiés. Il est également possible de prévoir d'autres groupes fonctionnels comme substituants du noyau aromatique hétérocyclique à cinq chaînons, notamment des fonctions éthers ou esters peuvent lier la chaîne pendante au noyau hétérocyclique.

A titre d'exemples d'agents masquants utilisables dans la présente invention, on peut citer :

- l'imidazole et ses dérivés monosubstitués en 2, 4 ou 5 tels que le 2- ou 4-méthyl-, 2-éthyl-, 2-propyl-, 2-isopropyl-, 2- ou 4-phénylimidazole,
- les dérivés disubstitués 2,4, 2,5, 4,5, tels que le 2-éthyl-, 4-méthylimidazole ou le 4-méthyl-, 5-hydroxyméthylimidazole ou le 4-méthyl-2-phénylimidazole ou le 4-méthyl-5-imidazole carboxylate d'éthyle,
- les dérivés trisubstitués en 2, 4,5 tels que les 2,4,5 triphényl imidazole.

25 Les composés ci-dessus peuvent être utilisés avec d'autres agents masquants, et notamment ceux cités ci-après :

- la 2-hydroxypyridine et ses dérivés, tels que la 2-hydroxy-4-méthylpyridine, la 2-hydroxy-6-méthylpyridine, la 3-méthoxy-2-pyridone, la 2,6-dihydroxypyridine, la 2-hydroxy-6-méthylpyridine acide carboxylique,
- les dérivés du triazole.

30 Ainsi ce que cela a été mentionné ci-dessus, outre l'isocyanate masqué ou partiellement masqué, la composition comporte un coréactif présentant au moins deux fonctions à hydrogène mobile. Ces coréactifs sont avantageusement des polyols et, plus particulièrement, le coréactif est avantageusement un polyol ayant un taux d'hydroxyle compris entre 1 et 5 g/100 g, avantageusement entre 3,5 et 4,5 g/100 g exprimé par rapport à l'extrait sec.

On peut utiliser à cet effet des polyacrylates contenant des groupes hydroxyle des polyesters ou des alkydes, ou leurs mélanges. On préfère tout

particulièrement les polyacrylates contenant des groupes hydroxyle, dont la masse moléculaire  $M_w$  va de 3 000 à 50 000, avantageusement de 5 000 à 30 000. Il est également préférable que la masse moléculaire  $M_n$  aille de 2 000 à 20 000, de préférence de 3 000 à 10 000.

5 La mesure de la masse moléculaire ( $M_w$ ) est faite par chromatographie de perméation de gel (CPG ou en acronyme anglo-saxon GPC) en prenant le polystyrène comme référence. Cette méthode permet d'obtenir en même temps  $M_w$  (masse moléculaire moyenne) et  $M_n$  (nombre de molécules de masse moléculaire moyenne). Le solvant d'élution est le THF.

10 Ces polyols sont tels que décrits aux pages 40 à 49 de Waterborne & Solvent « *Based surface coating resins and their application* », vol. III, John Wiley & Sons – 1998.

Le polymère polyol est généralement en solution dans un solvant organique. Comme solvant, on peut citer en particulier les esters, hydrocarbures  
15 aromatiques, éthers, étheresters ou amides. On peut aussi utiliser des solutions, émulsions ou dispersions aqueuses de polyols ou des formulations hydroorganiques.

Selon un mode avantageux de la présente invention, il peut s'agir de polyol à haut extrait sec (ES) dont l'E.S. est compris entre 60 et 100%.

20 Il est maintenant fait référence aux isocyanates qui servent de précurseurs aux isocyanates masqués visés par la présente invention.

Ainsi que cela a été mentionné plus haut, les isocyanates pour lesquels l'invention est la plus intéressante sont les isocyanates aliphatiques, c'est-à-dire ceux dont l'atome d'azote est lié à un carbone d'hybridation  $sp^3$ .

25 Ces isocyanates aliphatiques, à condenser avec ledit un hétérocycle azoté de nature aromatique à 5 chaînons présentant une séquence azote-carbone-azote de type  $-N(H)-C(-)=N-$ , sont soit des molécules isocyanates, dites monomères, c'est-à-dire non polycondensées, soit des molécules plus lourdes issues d'une ou plusieurs oligocondensation(s), soit des mélanges des  
30 oligocondensats éventuellement avec du monomère.

Comme cela sera explicité par la suite, les oligocondensats les plus courants sont le biuret, le dimère et le trimère (dans le domaine considéré, on appelle trimère les mélanges issus de la formation de cycles isocyanuriques à partir de trois fonctions isocyanates ; en fait, il y a à côté du trimère vrai des  
35 produits plus lourds issus de la trimérisation).

Comme monomère, on peut citer notamment les polyméthylène-diisocyanates (par exemple, le TMDI (TétraMéthylèneDiisocyanate) et l'HDI



[HexaméthylèneDiisocyanate =  $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$  et ses isomères (méthylpentaméthylènediisocyanate).

On peut citer également l'isophorone diisocyanate (IPDI), le norbornane diisocyanate (NBDI) le 1,3-bis(isocyanatométhyl)cyclohexane (BIC), le  $\text{H}_{12}$ -MDI et le cyclohexyl-1,4-diisocyanate, le norbornane diisocyanate (NBDI).

On peut aussi citer les arylènedialcoylènediisocyanates tels que  $\text{OCN}-\text{CH}_2-\text{Ø}-\text{CH}_2-\text{NCO}$ .

Il est souhaitable, que dans la structure du ou d'un des isocyanates(s) monomère(s), la partie du squelette reliant deux fonctions isocyanates comporte au moins un enchaînement polyméthylène  $(\text{CH}_2)_\pi$ , où  $\pi$  représente un nombre entier de 2 à 10, avantageusement de 4 à 8. Cette préférence joue sur les performances mécaniques. Quand il y a plusieurs enchaînements, ces derniers peuvent être semblables ou différents. En outre, il est souhaitable que l'un au moins, de préférence tous ces enchaînements, soient libres en rotation et donc hexocycliques.

Il est en outre préférable pour des raisons de cristallinité que, dans la composition polyisocyanate masquée, au moins 20% des unités monomères du produit de (poly)condensation présentent un enchaînement polyméthylène  $(\text{CH}_2)_\pi$  tel que précisé ci-dessus.

Ainsi, selon la présente invention, le polyisocyanate masqué, pur ou en mélange, est issu d'un polyisocyanate, c'est-à-dire possédant au moins deux fonctions isocyanates, avantageusement plus de deux (possibilités de valeurs fractionnaires puisqu'il s'agit en général de mélange d'oligomères plus ou moins condensés), lequel est lui-même le plus souvent issu d'une précondensation ou d'une prépolymérisation de diisocyanate unitaire (parfois qualifié dans la présente description de « monomère »).

D'une manière générale, 90% des molécules constituant le mélange de ces prépolymères ou de ces précondensats avant masquage ont une masse moléculaire moyenne au plus égale à environ 4 000 (Mw), plus couramment à environ 2 000 (Mw), le terme environ signifiant que les zéros de position ne sont pas des chiffres significatifs (en d'autres termes, un seul chiffre est significatif en l'occurrence).

Ainsi, parmi les polyisocyanates utilisés pour l'invention, on peut citer ceux du type biuret et ceux dont la réaction de di- ou trimérisation a conduit à des cycles à quatre, cinq ou six chaînons. Parmi les cycles à six chaînons, on peut citer les cycles isocyanuriques issus d'une homo- ou d'une hétérotrimérisation de divers diisocyanates seuls, avec d'autre(s) isocyanate(s) [mono-, di-, ou polyisocyanate(s)] ou avec du gaz carbonique (ou bioxyde de carbone), dans ce

cas on remplace un azote du cycle isocyanurique par un oxygène. Les oligomères à cycles isocyanuriques sont préférés. On peut également citer les composés issus de la condensation avec les diols et les triols (carbamates et allophanates) en sous stoechiométrie. Ainsi, dans les compositions isocyanates, on peut trouver :

- des fonctions isocyanurates, pouvant être obtenues par cyclocondensation catalysée de fonctions isocyanates sur elles-mêmes,
- des fonctions urée, pouvant être obtenues par réaction de fonctions isocyanates avec l'eau ou des amines primaires ou secondaires,
- 10 - des fonctions biuret, pouvant être obtenues par condensation de fonctions isocyanates sur elles-mêmes en présence d'eau et d'un catalyseur ou par réaction de fonctions isocyanates sur des amines primaires ou secondaires,
- des fonctions uréthanes, pouvant être obtenues par réaction des fonctions isocyanates sur des fonctions hydroxyle,
- 15 - des fonctions allophanates, pouvant être obtenues par réaction des fonctions isocyanates avec des fonctions uréthane,
- des fonctions urétidinediones, pouvant être obtenues par cyclodimérisation éventuellement catalysée des fonctions isocyanates sur elles-mêmes.

Les polyisocyanates préférés sont ceux qui présentent au moins une fonction isocyanate aliphatique, avantageusement toutes. En d'autres termes, au moins une fonction isocyanate masquée selon l'invention est reliée au squelette par l'intermédiaire d'un carbone de type  $sp^3$  portant avantageusement un atome d'hydrogène, de préférence deux. Il est souhaitable que ledit carbone de type  $sp^3$  soit lui-même porté par un carbone de type  $sp^3$  et avantageusement muni d'un, de préférence de deux atomes d'hydrogène, et ce pour éviter que la fonction isocyanate considérée soit en position néopentylique. En d'autres termes, il est conseillé de choisir comme monomères (lesquels sont, en général, porteurs de deux fonctions isocyanates), au moins un composé qui porte au moins une fonction aliphatique qui ne soit ni secondaire ou tertiaire ni néopentylique.

Lorsque la composition selon l'invention comprend un mélange d'isocyanates, on préfère généralement que ledit mélange présente une fonctionnalité (nombre de fonctions isocyanates, masquées ou non, par molécule en contenant) moyenne supérieure à 2, avantageusement au moins égale à 2,1, et au plus égale à environ 15, avantageusement à 7, de préférence égale au moins à 2,4 et au plus égale à 4.

La présente invention est avantageusement réalisée dans des solvants mais elle convient également à une mise en œuvre sous la forme d'une

dispersion dans une phase aqueuse. Une telle dispersion implique l'utilisation d'agents tensioactifs, et notamment des dispersants.

S'il s'agit d'une émulsion, celle-ci peut comporter, en outre, un solvant non miscible à l'eau.

5 Dans le cas de dispersion, la phase continue est une phase aqueuse. Les isocyanates masqués et les polyols peuvent être dans une même phase continue ou dans deux phases discontinues distinctes.

10 Ainsi que cela a déjà été mentionné, les solvants peuvent être utilisés dans le cadre de l'invention. Ce sont des solvants actuels en la matière. Ainsi, les solvants sont ceux qui sont bien connus de l'homme de métier et, en particulier, les aromatiques tels que le benzène, les cétones telles que la cyclohexanone, la méthyléthylcétone et l'acétone, les esters d'alcoyles légers, notamment l'acétate de dibutyle et les esters adipiques; on peut également utiliser les coupes pétrolières du type de celles vendues sous la marque Solveso.

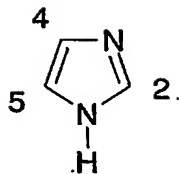
15 Selon la présente invention, il est également possible de réaliser le masquage *in situ*, c'est-à-dire que l'invention vise une composition qui comporte pour addition successive ou simultanée un polyisocyanate à masquer selon l'invention ;

- un coréactif à hydrogène réactif, et notamment un polyol tel que décrit ci-dessus,
- un agent masquant est un hétérocycle azoté de nature aromatique à cinq chaînons présentant une séquence azote-carbone-azote de type  $-N(H)-C(-)=N-$  dans lequel ledit hétérocycle est substitué par au moins une chaîne hydrocarbonée présentant de 1 à 10 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 5.

20 Il est évident pour l'homme du métier que la chaîne hydrocarbonée ne peut se situer sur l'azote porteur d'hydrogène de la séquence ci-dessus. En effet, c'est cet atome d'hydrogène qui réagira avec l'isocyanate pour former l'isocyanate masqué en créant une séquence  $-N(H)-CO-N(-)-C(-)=N-$ . Cette séquence, ainsi que les autres séquences.

30 Ainsi que cela a été mentionné ci-dessus, il est plus pratique d'utiliser des cycles visés par la présente invention où le substituant R est sur le carbone situé entre les deux azotes pour donner la séquence  $-N(H)-(C)-R=N-$ .

35 Selon la présente invention, il est préférable que l'hétérocycle à 5 chaînons selon la présente invention soit un hétérocycle de nature imidazole tel qu'indiqué ci-après :



squelette imidazole avec la numérotation des positions substituables

Ainsi que cela a été spécifié dans la première partie de la description, il est préférable que le nombre moyen de carbones des agents masquants utilisés dans cette mise en œuvre soit au moins égal à 3,5.

Il est également préférable que la proportion molaire, ou le cas échéant en équivalent en cal molécule complexe, comme l'imidazole soit au moins égale à 50%, de préférence à 2/3, plus préférentiellement à 3/4.

Lorsque le composé masqué est réalisé *in situ*, il est préférable que le rapport stœchiométrique entre les agents masquants et les fonctions isocyanates libres soit au plus égal à 1,2, de préférence à 1,1, plus préférentiellement à 1.

La quantité relative de polyols et de fonctions isocyanates, masqués ou à masquer, varie entre 0,1 et 10 fois la quantité stœchiométrique, avantageusement entre 1/2 et 2 fois la quantité stœchiométrique, plus préférentiellement est égale à la quantité stœchiométrique plus ou moins 30%.

L'invention concerne donc, également, des compositions de peintures comprenant pour addition successive ou simultanée :

- un polyisocyanate masqué selon l'invention ;
- un coréactif à hydrogène réactif tel que décrit ci-dessus ;
- d'éventuels catalyseurs en eux-mêmes connus (notamment ceux à base d'étain) éventuellement latent ;
- éventuellement au moins un pigment ;
- éventuellement du bioxyde de titane ;
- éventuellement une phase aqueuse ;
- éventuellement un agent tensioactif pour maintenir en émulsion ou en suspension les composants constitutifs du mélange ;
- éventuellement un solvant organique ;
- éventuellement un déshydratant.

L'invention concerne aussi les peintures et vernis obtenus par l'utilisation de ces compositions, avec l'éventuelle libération selon le procédé ci-dessus.

La présente invention vise également l'utilisation des compositions de la présente invention pour réaliser des revêtements, et notamment des peintures et des vernis. Cette utilisation est réalisée par un procédé d'application d'une  
5 couche sur le substrat à revêtir, suivi d'un chauffage au plus égal à 125°C, de préférence au plus égal à 110°C pendant une durée variant d'une demi-heure à 2 h usuellement.

L'épaisseur de la couche varie de 20 à 300 µm.

10

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

Exemple 1 - Synthèse d'une formulation de TOLONATE HDT masqué par le 2-éthylimidazole (CMI 1415)

15

Dans un réacteur à double enveloppe tricol de 6 l équipé d'une agitation et d'un réfrigérant on ajoute successivement 1 210 g de N-méthylpyrrolidone (NMP) et 1 202 g de Tolonate@HDT Rhodia de titre NCO 0,52 mol pour 100 g (soit 6 mol de NCO). On agite le mélange réactionnel et ajoute en 5 min 619 g de  
20 2-éthylimidazole de pureté 98% (de poids moléculaire 96,13), soit 6,3 mol. La température du milieu réactionnel passe de 20°C à 69,4°C 5 min après la fin de l'addition de l'agent de blocage. Le milieu réactionnel est alors chauffé à 80°C environ jusqu'à ce que le spectre IR indique que pratiquement toutes les fonctions isocyanates ont réagi, soit 4 h après la fin d'addition de l'agent de  
25 blocage.

Après refroidissement à température ambiante, le produit est transvasé dans un flacon récepteur.

Les caractéristiques du produit masqué sont les suivantes :

Titre NCO théorique : 0,206 mol pour 100 g de solution, soit 8,66% en poids  
30 de fonction NCO pour 100 g de formulation.

L'extrait sec est de 60,2%.

La viscosité est de 760 mPas à 25°C.

Pour les autres exemples, on procède comme pour l'exemple 1 en utilisant comme polyisocyanates de départ le Tolonate@HDT Rhodia de titre NCO  
35 0,52 mol pour 100 g ou le Tolonatre@ DB (Biuret) commercial de Rhodia de titre NCO 22% en poids ou le Tolonate HDT HR de Rhodia, et comme agents de blocage le 2-éthylimidazole ou le 2-propylimidazole ou des mélanges 50/50% molaire avec le 3,5-diméthylpyrazole.

Les caractéristiques des produits obtenus sont présentées dans le tableau ci-après.

#### Produits testés en application

- 5 Une série de produits bloqués par divers agents, blocage simple ou mixte, a été synthétisée en vue d'essais de réactivité et de stabilité au stockage en application. Les caractéristiques des produits sont indiquées dans le tableau suivant :

Type	% NCO potentiel	Extrait sec % (dans NMP)	Viscosité à 25°C (cP)
HDB bloqué éthylimidazole	9,35	65	4070
HDB bloqué propylimidazole	8,62	65	3286
HDB bloqué éthylimidazole/3,5-DMP (50/50)	9,36	65	1970
HDT-HR bloqué éthylimidazole	9,34	65	2410
HDT-HR bloqué propylimidazole	8,62	65	3108
HDT-HR bloqué éthylimidazole/3,5-DMP (50/50)	9,36	65	1390
HDT bloqué éthylimidazole	8,6	60	-
HDT bloqué propylimidazole	8,49	65	1200
HDT bloqué éthylimidazole/3,5-DMP (50/50)	9,20	65	1193

- 10 Après 10 mois de stockage au laboratoire, les produits ne montrent pas de signe de gélification.

#### Principe du pot-life allongé

- 15 Les polyuréthannes bi-composants sont appelés ainsi car le polyol (résine hydroxylée) et l'isocyanate sont fournis dans deux récipients séparés ; on les mélange lors de l'application et, dès lors, on assiste à une augmentation de la viscosité d'application due à la réaction entre le polyol et l'isocyanate dans le pot. Le pot-life est le temps durant lequel le mélange est utilisable, on le mesure comme le temps nécessaire au doublement de la viscosité initiale.

- 20 Les polyuréthannes bi-composants sont polyvalents : ils peuvent être appliqués sur tous supports : métal, bois, plastique. Le séchage est effectué à l'air ambiant ou encore accéléré par chauffage.

- 25 Dans le cas des polyuréthannes mono-composants, l'isocyanate bloqué ne réagit pas à température ambiante avec le polyol. Les deux composants sont donc formulés et stockés dans le même pot. Ici, le polyuréthane n'a pas de pot-life. L'inconvénient d'un tel système est que la réaction entre l'isocyanate et le

polyol ne peut avoir lieu qu'après déblocage thermique, généralement au-delà de 140°C, ce qui signifie que le substrat ne peut être thermosensible, tel le bois et le plastique.

Des isocyanates bloqués, débloquent à des températures inférieures à 100°C, présentent l'avantage de les utiliser sur certains plastiques (polypropylène, polyamide, par exemple), tout en n'ayant pas la contrainte du pot-life.

L'avantage majeur de tels isocyanates est de les utiliser dans un système bi-composant, mais en n'ayant pas la contrainte du pot-life ; ici, le pot-life serait supérieur à un jour, au lieu de quelques heures. Ce type de produit est particulièrement intéressant dans le cas des systèmes bi-composants catalysés, dont le pot-life est forcément plus court (2 à 4 h).

L'intérêt de l'isocyanate à pot-life allongé réside dans un allongement de la durée d'utilisation du produit sur chaîne : augmentation de la productivité, pas de problème de produit pris en masse dans les mélangeurs statiques et pistolets, pas besoin de nettoyer le matériel d'application lors des pauses, meilleur rendement sur la quantité de peinture mise en œuvre...

#### Résultats des essais en application

Les durcisseurs sont mis en œuvre dans un vernis à base de Joncryl SC 922X (un polyol acrylique de SC Johnson, à 4,4% OH et un extrait sec de 80%) en absence de catalyseur.

Le taux de NCO/OH = 1.05

L'extrait sec lors de l'application est de 60%.

Les vernis sont appliqués sur plaque de verre avec un applicateur à 100 µ humide. Après 30 min de désolvatation, on effectue une cuisson pour chaque vernis à 80°C ou à 120°C pendant 30 min.

Lorsque les films de vernis sont revenus à température ambiante, c'est-à-dire 1 h après la cuisson, on procède à la mesure de la dureté Persoz, et on vérifie la résistance chimique au moyen du test « double rub à la MEK (méthyléthylcétone) » ; le vernis doit avoir une résistance à au moins 200 double rubs et une dureté Persoz suffisante.

Les résultats sont détaillés dans le tableau suivant

	30 mn 90°C		30 mn 120°C	
	Dureté Persoz	Double rub MEK	Dureté Persoz	Double rub MEK
HDT bloqué Ethyl Imidazole	170	> 200	305	> 200
HDB bloqué Ethylimidazole	172	> 200	305	> 200
HDT-HR bloqué Ethylimidazole	222	> 200	318	> 200
HDB bloqué 3,5- DMP/Ethylimidazole	78	10	117	> 200 B
HDT-HR bloqué 3,5 DMP/Ethylimidazole	74	10	126	< 200 B
HDT bloqué 3,5- DMP/ Ethylimidazole	67	10	147	> 200 B
HDT-HR bloqué Propylimidazole	120	> 200	300	> 200
HDB bloqué Propyl imidazole	121	150	311	> 200
HDT bloqué Propyl imidazole	180	> 200	323	> 200

- Les produits bloqués éthylimidazole semblent offrir le meilleur compromis :
- 5 ils permettent un déblocage à partir de 90°C. Des essais ultérieurs de déblocage à 80°C ne donnent pas de résultats concluants.

La stabilité des vernis est évaluée en laissant les vernis 2K à 23°C .

Les produits à base de propylimidazole semblent légèrement moins réactifs.

- L'HDT bloqué éthylimidazole donne les résultats les plus intéressants, en terme
- 10 de stabilité au stockage.

Stabilité au stockage à 23°C sans catalyseur, voir figure I et II



## REVENDEICATIONS

1. Composition comportant pour addition successive ou simultanée :
  - 5 a) un composé d'addition entre un isocyanate aliphatique et un hétérocycle azoté de nature aromatique à cinq chaînons, présentant une séquence azote-carbone-azote de type  $-N(H)-C(-)=N-$  ;
  - b) au moins un polyol,  
caractérisée par le fait que ledit hétérocycle est substitué par au moins une  
10 chaîne carbonée présentant en moyenne de 1 à 10 atomes de carbone par hétérocycle.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que ledit  
15 substituant est situé sur un carbone entouré de deux azotes de manière que ladite séquence devienne  $-N(H)-C(R)=N-$ , où R est une chaîne hydrocarbonée présentant de 1 à 10 atomes de carbone.
3. Composition selon les revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que  
20 ladite chaîne hydrocarbonée, et notamment la chaîne R, présente de 2 à 5 atomes de carbone par hétérocycle azoté de nature aromatique à cinq chaînons.
4. Composition selon les revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que ledit  
25 composé d'addition est un composé d'addition entre un isocyanate aliphatique et plusieurs agents masquants, et par le fait que le nombre moyen de carbones des agents masquants par fonction isocyanate masquée est au moins égal à 3,5.
5. Composition selon les revendications 1 et 4, caractérisée par le fait que le  
30 composé d'addition est réalisé *in situ*.
6. Composition selon les revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le  
35 composé d'addition est un composé masqué par plus d'un agent masquant, et par le fait que, parmi les agents masquants, lesdits hétérocycles azotés de nature aromatique à cinq chaînons représentent au moins 50% en équivalent.

7. Composition comportant pour addition successive ou simultanée :
- a) un isocyanate au moins partiellement aliphatique ;
  - b) un hétérocycle azoté de nature aromatique à cinq chaînons présentant une séquence azote-carbone-azote de type  $-N(H)-C(-)=N-$  ;
  - 5 c) au moins un polyol,
- caractérisée par le fait que ledit hétérocycle est substitué à au moins une chaîne hydrocarbonée présentant de 1 à 10 atomes de carbone par hétérocycle.
- 10 8. Utilisation des compositions selon les revendications 1 à 7 pour réaliser des revêtements.
- 15 9. Procédé d'utilisation des compositions selon les revendications 1 à 7, caractérisé par le fait qu'il consiste à étaler une couche de ladite composition sur un substrat à revêtir, et à soumettre ladite composition à une cuisson à une température allant de 50°C à 120°C, de préférence de 50°C à 100°C, plus préférentiellement de 50°C à 100°C pendant une durée au moins égale à 1/2 h, de préférence au plus égale à 2 h.

FIGURE I

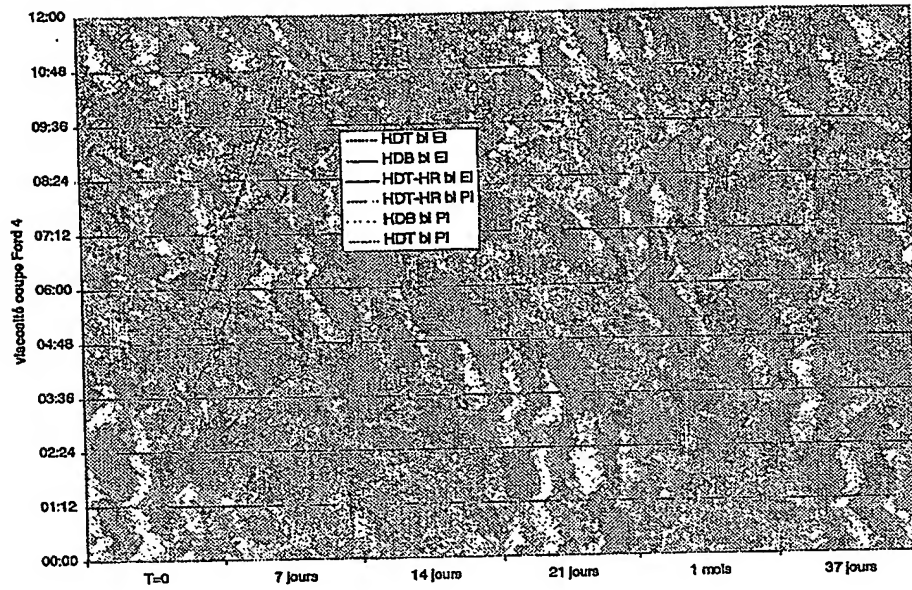
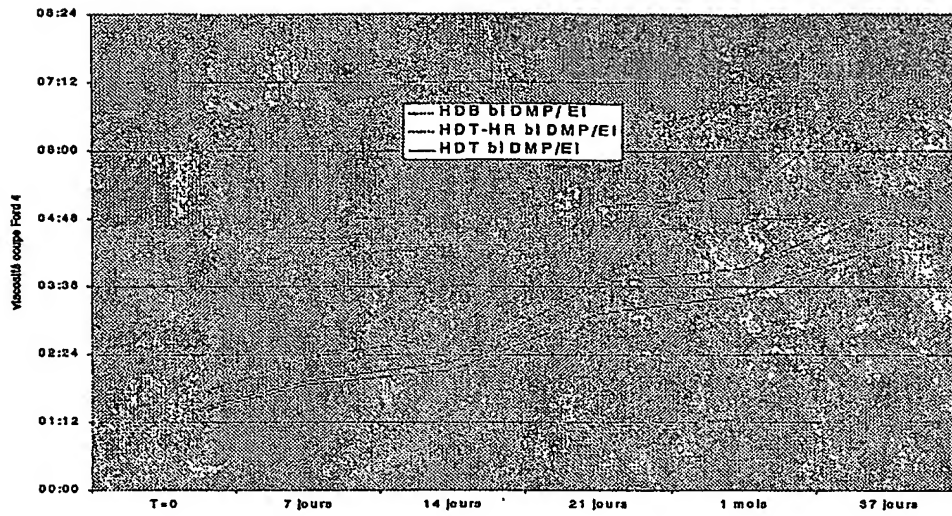


FIGURE II

5



**DÉPARTEMENT DES BREVETS**26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11 235\*02

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1.. / 1..  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260299

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		R 02184	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		02 6633	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION POLYCONDENSABLE A RETICULATION RETARDEE, SON UTILISATION POUR REALISER DES REVÊTEMENTS ET REVÊTEMENTS AINSI OBTENUS			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> RHODIA CHIMIE 26, quai Alphonse Le Gallo 92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX FRANCE			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		BERNARD	
Prénoms		Alphonse, Etienne	
Adresse	Rue	Lieu dit Les Mures 320 route du Large	
	Code postal et ville	69440	SAINT-LAURENT D'AGNY
Société d'appartenance (facultatif)		RHODIA RECHERCHES	
Nom		VARRON	
Prénoms		Corinne, Simone, Marie-Claudette	
Adresse	Rue	3 rue Guilloud	
	Code postal et ville	69003	LYON
Société d'appartenance (facultatif)		RHODIA RECHERCHES	
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Le 25 novembre 2003 François RICALES			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**